

25.09.03

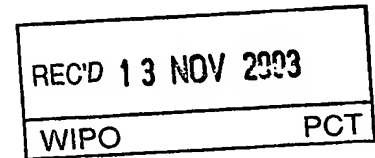
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 0 6 2 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 0 6 2 9]



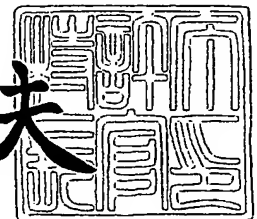
出 願 人 オイレス工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 11-1113

【提出日】 平成14年 9月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤
 沢事業場内

 【氏名】 久保田 修市

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤
 沢事業場内

 【氏名】 黒瀬 講平

【特許出願人】

 【識別番号】 000103644

 【氏名又は名称】 オイレス工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100098095

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高田 武志

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002299

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9700554

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法

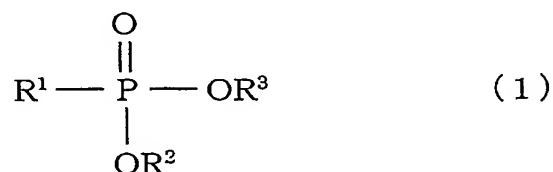
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機リン化合物が 0.1～10 重量%の割合で分散含有されている耐熱性膨張黒鉛シート。

【請求項 2】 有機リン化合物が、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステルから選択される請求項 1 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。

【請求項 3】 有機ホスホン酸及びそのエステルが下記一般式 (1) で表される請求項 2 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。

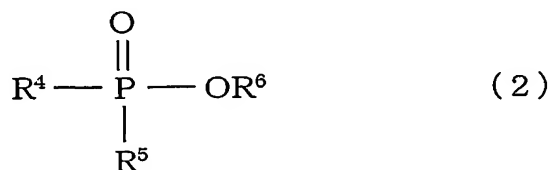
【化 1】



〔式 (1) 中、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～18 のアリール基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～18 のアリール基である。〕

【請求項 4】 有機ホスフィン酸及びそのエステルが下記一般式 (2) で表される請求項 2 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。

【化 2】



〔式 (2) 中、 R^4 は炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～18 のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～18 のアリール基である。〕

【請求項 5】 黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、有機リン化合

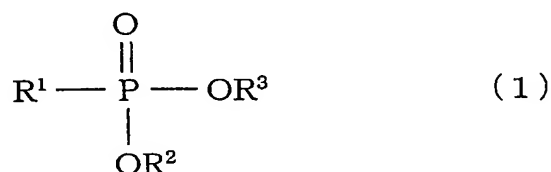
物の粉末を配合し均一に攪拌混合して混合物を得たのち、この混合物を950～1200℃の温度で1～10秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率200～300倍の膨張黒鉛粒子を得、この膨張黒鉛粒子を加圧成形することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項6】 有機リン化合物は、酸処理黒鉛原料100重量部に対し0.1～11.1重量部の割合で配合される請求項5に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項7】 有機リン化合物は、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステルから選択される請求項5又は6に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項8】 有機ホスホン酸及びそのエステルが下記一般式(1)で表される請求項7に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

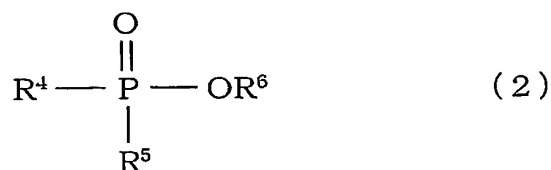
【化3】



〔式(1)中、R¹は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R²及びR³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。〕

【請求項9】 有機ホスフィン酸及びそのエステルが下記一般式(2)で表される請求項7に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【化4】



〔式（２）中、 R^4 は炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。〕

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術分野】

本発明は、耐熱性膨張黒鉛シート、詳細には高温時での耐酸化消耗性に優れた耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

【特許文献１】

特公昭５４－３０６７８号公報

【０００３】

膨張黒鉛シートは、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛を、濃硫酸、濃硝酸、濃硫酸と塩素酸カリウム、濃硫酸と硝酸カリウム、または過酸化水素等の強酸化剤、臭素あるいは塩化アルミニウム等のハロゲン化物で処理することにより層間化合物を形成し、この層間化合物の形成された黒鉛粒子（酸処理黒鉛原料）を急激に加熱、例えば９５０℃以上の高温で１～１０秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子を形成し、この膨張黒鉛粒子を結合剤の存在下または不存在下で圧縮成形ないしロール成形して形成される。このようにして製造された膨張黒鉛シートは、黒鉛自体が具有する耐熱性を有し、また可撓性を有することから曲げ加工、圧縮成形加工等の造形性に優れており、例えばガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等の広い分野において使用されている。

【０００４】

この膨張黒鉛シートを形成する膨張黒鉛粒子としては、その膨張倍率が２０～７０倍程度の低いものと、その膨張倍率が２００～３００倍程度の高いものが使用される。前者の膨張倍率が低い膨張黒鉛粒子を使用したものでは、シート化するにあたり結合剤の使用が余儀なくされるため、膨張黒鉛シートの純度低下及び

物性低下を来す。

【0005】

これに対し、後者の膨張倍率が高い膨張黒鉛粒子を使用したものでは、結合剤を使用することなく膨張黒鉛粒子のみでシート化することができるため、膨張黒鉛シートの純度が高く、各種の物性に優れたものとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述した膨張黒鉛シート、とくに膨張倍率が高倍率の膨張黒鉛粒子から製造された膨張黒鉛シートは各種の物性に優れているが、その使用条件が空気中であって、700℃を超える高温領域での使用においては、耐熱性に問題があり、結果として黒鉛の酸化消耗を惹起するという、所謂酸化消耗率が高いという欠点がある。

【0007】

この欠点を解消するべく、低い膨張倍率の膨張黒鉛粒子を用い、この膨張黒鉛粒子に燐酸または燐酸塩を含有させて黒鉛の酸化を抑制させた膨張黒鉛シートが提案されている（特許文献1所載）。このものでは燐酸又は燐酸塩を使用することにより、接着剤を使用することなくシート化できる旨開示されているが、たとえシート化できても基本的に接着剤を使用していないので、膨張黒鉛シートとしての各種物性、とくに機械的特性、シートの均一性等において必ずしも満足の行くものではない。加えて、耐酸化性が向上されている旨開示されているが、長時間暴露した場合は、酸化消耗が激しく、決して満足の行くものではない。

【0008】

本発明は上記実情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、700℃を超える高温領域においても黒鉛の酸化抑制作用を発揮し、耐酸化消耗率の高い耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートは、有機リン化合物が0.1～10重量%の割合で分散含有されてなる。

【0010】

第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、当該シート中に分散含有された有機リン化合物により耐熱性が付与されているとともに、常温から700℃を超える広い温度領域においても耐酸化消耗率が高く、各種の用途に適用することができる。また、当該シートはこの種の膨張黒鉛シートに要求される、例えば可撓性、易加工性等の諸性質を具備しているので、用途に応じた形状への造形が可能である。

【0011】

当該シート中に分散含有される有機リン化合物の含有量の多寡が当該シートの耐熱性及び酸化消耗率に影響を与えるものである。有機リン化合物の含有量が0.1重量%未満では、耐熱性に充分寄与せず、該シートの耐酸化消耗率を著しく向上させることができず、また含有量が10重量%を超えると耐熱性のそれ以上の向上は望めず、また耐酸化消耗率のそれ以上の向上に効果が認められない。また、含有量が10重量%を超えると、該シートを硬くする傾向を示し、該シートの具有する可撓性を阻害することになる。

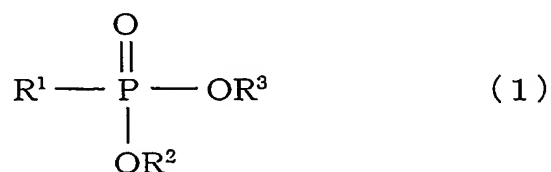
【0012】

膨張黒鉛の酸化消耗を好ましく低減させる有機リン化合物は、本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステルから選択される。

【0013】

有機ホスホン酸及びそのエステルとしては、本発明の第三の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式(1)で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。

【化5】

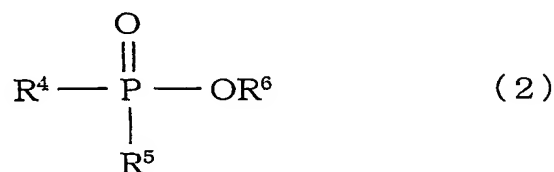


〔式（１）中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。〕

【００１４】

有機ホスフィン酸及びそのエステルとしては、本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式（２）で表される有機ホスフィン酸及びそのエステルが好適に使用される。

【化６】



〔式（２）中、 R^4 は炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。〕

【００１５】

本発明の第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物の粉末を配合し均一に攪拌混合して混合物を得たのち、この混合物を９５０～１２００℃の温度で１～１０秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率２００～３００倍の膨張黒鉛粒子を得、この膨張黒鉛粒子を加圧成形することを特徴とする。

【００１６】

第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛原料に対し有機リン化合物を粉末の形態で配合するものであり、通常膨張黒鉛シートの製造方法における各工程を何ら変更することなく製造することができる。そして、製造された膨張黒鉛シートには有機リン化合物が分散含有されていることにより、耐熱性が付与され、耐酸化消耗率が高められる。

【００１７】

本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、有機リン化合物は、酸処理黒鉛原料100重量部に対し0.1～11.1重量部の割合で配合される。

【0018】

第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、製造された膨張黒鉛シートは、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含んでいる。酸処理黒鉛原料100重量部に対する有機リン化合物の配合量が0.1重量部未満では、製造された膨張黒鉛シートに十分な耐熱性を付与できず、結果として膨張黒鉛シートの耐酸化消耗率を高めることができない。また、酸処理黒鉛原料100重量部に対する有機リン化合物の配合量が11.1重量部を超えて配合しても、製造された膨張黒鉛シートの耐熱性のそれ以上の向上は望めず、また耐酸化消耗率のそれ以上の向上に効果が認められないばかりでなく、配合量が11.1重量部を超えると、製造された膨張黒鉛シートを硬くする傾向を示し、膨張黒鉛シートが本来具有する可撓性を阻害することになる。

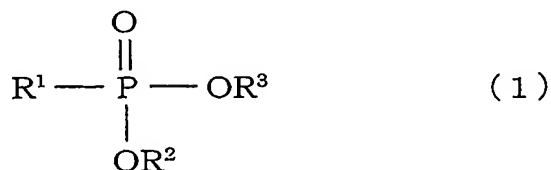
【0019】

酸処理黒鉛原料に配合され、製造された膨張黒鉛シートに耐熱性を付与し、かつ耐酸化消耗性を好ましく向上させる有機リン化合物は、本発明の第三の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法のように、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステルから選択される。

【0020】

有機ホスホン酸及びそのエステルとしては、本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法のように、下記一般式(1)で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。

【化7】

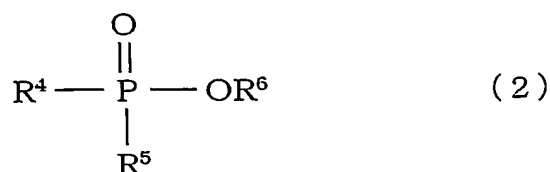


〔式（１）中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。〕

【００２１】

有機ホスフィン酸及びそのエステルとしては、本発明の第五の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法のように、下記一般式（２）で表される有機ホスフィン酸及びそのエステルが好適に使用される。

【化８】



〔式（２）中、 R^4 は炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。〕

【００２２】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【００２３】

本発明の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法について説明する。

【００２４】

<耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法>

濃度９８％の濃硫酸３００重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の６０％水溶液５重量部を加え、これを反応液とする。この反応液を冷却して１０℃の温度に保持し、粒度３０～８０メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末１００重量部を添加し、３０分間反応を行う。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を３００重量部の水で１０分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を２回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去する。ついで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を１１０℃の温度に保持した乾燥炉で３時間乾燥し、これを

酸処理黒鉛原料とする。

【0025】

酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に有機リン化合物の粉末を0.1～11.1重量部配合し、均一に攪拌して混合物を得る。この混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱（膨張）処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率240倍）を形成する。この膨張黒鉛粒子をロール間隙0.35mmの双ローラー装置にてロール成形し、厚さ0.38mmの耐熱性膨張黒鉛シートを作製する。

【0026】

このようにして作製した耐熱性膨張黒鉛シートは、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含んでおり、可撓性を有するシートである。

【0027】

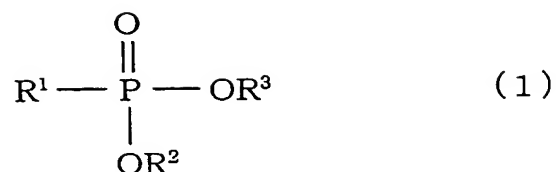
耐熱性膨張黒鉛シート中に分散含有された有機リン化合物は、膨張黒鉛の700℃を超える高温における酸化消耗を抑制する作用を発揮するものであり、有機リン化合物の含有量は0.1～10重量%、好ましくは0.5～7.0重量%、さらに好ましくは2.0～5.0重量%である。有機リン化合物の含有量の多寡は耐熱性膨張黒鉛シートの可撓性に影響を及ぼすものであり、その含有量が10.0重量%を超えるとシート自体が硬く、脆くなる傾向を示し、各種用途に応じた形状等に形成する際の造形性や加工性を阻害することになる。また、有機リン化合物の含有量が0.1重量%未満では、耐熱性を充分付与し難く、高温時の酸化抑制効果が充分ではない。

【0028】

有機リン化合物としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル等が挙げられる。これらのうち、一般式（1）で表される有機ホスホン酸及びそのエステル並びに一般式（2）で表される有機ホスフィン酸及びそのエステルが好ましい。

【0029】

【化9】



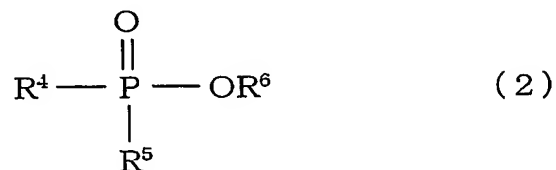
上記式(1)中、 R^1 は、アルキル基又はアリール基を、 R^2 、 R^3 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。アルキル基としては、直鎖または分岐鎖の、好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等)であり、アリール基としては、好ましくは炭素数6～18の、さらに好ましくは炭素数6～10のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基等)である。

【0030】

具体例としては、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、メチルホスホン酸メチル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等が挙げられる。

【0031】

【化10】



上記式(2)中、 R^4 は、アルキル基又はアリール基を、 R^5 、 R^6 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。アルキル基及びアリール基については上記と同じである。

【0032】

具体例としては、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフ

イン酸、メチルエチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸エチル、ジメチルホスフィン酸エチル、メチルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸エチル等が挙げられる。

【0033】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0034】

【実施例】

実施例 1～8

濃度 98% の濃硫酸 300 重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の 60% 水溶液 5 重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して 10℃ の温度に保持し、粒度 30～80 メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末 100 重量部を添加し、30 分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を 300 重量部の水で 10 分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を 2 回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を充分除去した。ついで、硫酸分を充分除去した酸処理黒鉛を 110℃ の温度に保持した乾燥炉で 3 時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とした。

【0035】

酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸の粉末を (1) 0.1 重量部、(2) 0.5 重量部、(3) 1.01 重量部、(4) 2.0 重量部、(5) 4.2 重量部、(6) 6.4 重量部、(7) 8.7 重量部、(8) 11.1 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 8 種類の混合物を得た。これらの混合物をそれぞれ、1000℃ の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、フェニルホスホン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。この膨張黒鉛シートは、(1) フェニルホスホン酸 0.1 重量% 及び膨張黒鉛 99.9 重量%、(2) フェニルホスホン酸 0.5 重量% 及び膨張黒

鉛 99.5 重量%、(3) フェニルホスホン酸 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(4) フェニルホスホン酸 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(5) フェニルホスホン酸 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(6) フェニルホスホン酸 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量%、(7) フェニルホスホン酸 8.0 重量% 及び膨張黒鉛 92.0 重量%、(8) フェニルホスホン酸 10.0 重量% 及び膨張黒鉛 90.0 重量% を含んでいる。

【0036】

実施例 9 ～ 12

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸ジエチルの粉末を (9) 1.0 重量部、(10) 2.0 重量部、(11) 4.2 重量部、(12) 6.4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物をそれぞれ、1000℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、フェニルホスホン酸ジエチルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

【0037】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(9) フェニルホスホン酸ジエチル 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(10) フェニルホスホン酸ジエチル 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(11) フェニルホスホン酸ジエチル 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(12) フェニルホスホン酸ジエチル 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

【0038】

実施例 13 ～ 16

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてジエチルホスフィン酸の粉末を (13) 1.0 重量部、(14) 2.0 重量部、(15)

4. 2重量部、(16) 6. 4重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、ジエチルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

【0039】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(13) ジエチルホスフィン酸1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(14) ジエチルホスフィン酸2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(15) ジエチルホスフィン酸4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(16) ジエチルホスフィン酸6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%を含んでいる。

【0040】

実施例17～20

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスフィン酸の粉末を(17) 1.0重量部、(18) 2.0重量部、(19) 4.2重量部、(20) 6.4重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、フェニルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

【0041】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(17) フェニルホスフィン酸1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(18) フェニルホスフィン酸2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(19) フェニルホスフィン酸4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(20) フェニルホスフィン酸6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%を含んでいる。

【0042】

実施例 21～24

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてリン酸エステルの粉末を (21) 1.0 重量部、(22) 2.0 重量部、(23) 4.2 重量部、(24) 6.4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、リン酸エステルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

【0043】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(21) リン酸エステル 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(22) リン酸エステル 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(23) リン酸エステル 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(24) リン酸エステル 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

【0044】

比較例 1～3

前記実施例と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に濃度 84% のオルト燐酸水溶液を (1) 0.33 重量部、(2) 0.99 重量部、(3) 1.66 重量部の割合で噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、膨張倍率 250 倍の膨張黒鉛粒子を製作し、前記実施例と同様の方法で厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。この比較例で、酸処理黒鉛原料の配合したオルト燐酸は膨張処理工程において脱水反応を生じて五酸化燐を生成する。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(1) 五酸化燐 0.2 重量% 及び膨張黒鉛 99.8 重量%、(2) 五酸化燐 0.6 重量% 及び膨張黒鉛 99.4 重量%、(3) 五酸化燐 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%

%を含んでいる。

【0045】

比較例 4～6

前記実施例と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に濃度50%の第一燐酸アルミニウム水溶液(4)8.4重量部、(5)17.4重量部、(6)38重量部をメタノール30重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、膨張倍率250倍の膨張黒鉛粒子を製作し、前記実施例と同様の方法で厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(4)第一燐酸アルミニウム4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(5)第一燐酸アルミニウム8.0重量%及び膨張黒鉛92.0重量%、(6)第一燐酸アルミニウム16.0重量%及び膨張黒鉛84.0重量%を含んでいる。

【0046】

上述した実施例1ないし実施例24及び比較例1ないし比較例6で得た膨張黒鉛シートについて、酸化消耗率を試験した。試験方法は、膨張黒鉛シートを720℃の温度に保持した空気中に3時間放置したのちの該膨張黒鉛シートの重量減少率(%)で表示した。また、実施例1ないし実施例24及び比較例1ないし比較例6で得た膨張黒鉛シートの可撓性について試験した。試験方法は、図1に示す試験装置を用いて幅10mm、長さ100mmの膨張黒鉛シートを交互に90度の角度に曲げて当該シートが切断するまでの回数で示した。図1中、1は膨張黒鉛シート、2は50gの重り、3は曲げ範囲を示す。これらの試験結果を表1～表8に示す。

【0047】

【表1】

		実 施 例			
		1	2	3	4
膨張黒鉛 ＜有機リン化合物＞ フェニルホスホン酸		99.9	99.5	99.0	98.0
		0.1	0.5	1.0	2.0
重量減少率 (%)		13.0	12.8	12.6	10.5
可撓性 (回)	長手方向	13	13	12	12
	幅方向	23	22	22	21

【0048】

【表2】

		実 施 例			
		5	6	7	8
膨張黒鉛 ＜有機リン化合物＞ フェニルホスホン酸		96.0	94.0	92.0	90.0
		4.0	6.0	8.0	10.0
重量減少率 (%)		10.7	11.5	11.7	12.5
可撓性 (回)	長手方向	11	11	11	10
	幅方向	20	20	20	19

【0049】

【表3】

		実 施 例			
		9	10	11	12
膨張黒鉛 ＜有機リン化合物＞		99.0	98.0	96.0	94.0
フェニルホスホン酸ジエチル		1.0	2.0	4.0	6.0
重量減少率 (%)		12.3	10.7	10.5	11.5
可撓性 (回)	長手方向	12	11	10	10
	幅方向	22	21	20	20

【0050】

【表4】

		実 施 例			
		13	14	15	16
膨張黒鉛 ＜有機リン化合物＞		99.0	98.0	96.0	94.0
ジエチルホスフィン酸		1.0	2.0	4.0	6.0
重量減少率 (%)		12.0	11.2	10.8	11.7
可撓性 (回)	長手方向	13	12	11	10
	幅方向	21	21	20	20

【0051】

【表5】

		実 施 例			
		17	18	19	20
膨張黒鉛 ＜有機リン化合物＞ フェニルホスフィン酸		99.0	98.0	96.0	94.0
		1.0	2.0	4.0	6.0
重量減少率 (%)		12.0	11.2	10.8	11.7
可撓性 (回)	長手方向	13	12	11	10
	幅方向	21	21	20	20

【0052】

【表6】

		実 施 例			
		21	22	23	24
膨張黒鉛 ＜有機リン化合物＞ リン酸エステル		99.0	98.0	96.0	94.0
		1.0	2.0	4.0	6.0
重量減少率 (%)		13.0	11.4	11.0	12.0
可撓性 (回)	長手方向	13	12	12	11
	幅方向	22	21	20	20

【0053】

【表7】

		比 較 例		
		1	2	3
膨張黒鉛 < 燐酸 > 五酸化燐		99.8	99.4	99.0
		0.2	0.6	1.0
重量減少率 (%)		43.0	18.0	17.2
可撓性 (回)	長手方向	13	12	11
	幅方向	22	22	21

【0054】

【表8】

		比 較 例		
		4	5	6
膨張黒鉛 < 燐酸塩 > 第一燐酸アルミニウム		96.0	92.0	84.0
		4.0	8.0	16.0
重量減少率 (%)		45.0	41.2	28.6
可撓性 (回)	長手方向	12	10	10
	幅方向	22	20	19

【0055】

以上の試験結果から明らかなように、実施例からなる耐熱性膨張黒鉛シートは、当該シート中に有機リン化合物として、フェニルホスホン酸（実施例1ないし8）、フェニルホスホン酸ジエチル（実施例9ないし12）、ジエチルホスフィン酸（実施例13ないし16）、フェニルホスフィン酸（実施例17ないし20）、リン酸エステル（実施例21ないし24）を分散含有したことにより、比較例の膨張黒鉛シートと比較して、耐熱性が向上され、かつ700℃を超える温度

においても耐酸化消耗率が高いという効果を発揮するものであり、また本来具有する可撓性等の諸性質を何ら損うことなく同等の性質を具備するものである。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、酸処理黒鉛原料に所定量の有機リン化合物を配合することにより、700℃を超える温度においても耐酸化消耗率が高い耐熱性膨張黒鉛シートを提供することができる。また、製造方法においては、通常の膨張黒鉛シートの製造方法における各工程を何ら変更することなく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

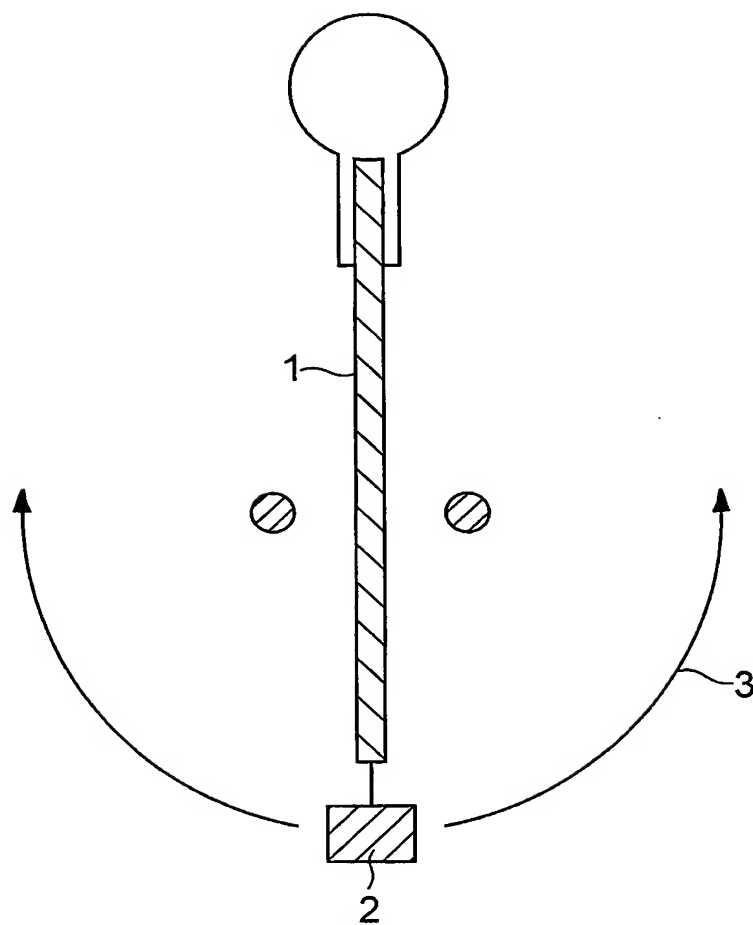
膨張黒鉛シートの可撓性を評価する試験装置の一例を示す図面である。

【符号の説明】

- 1 膨張黒鉛シート
- 2 重り
- 3 曲げ範囲

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 700℃を超える高温領域においても黒鉛の酸化抑制作用を発揮し、耐酸化消耗率の高い耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物の粉末を配合し均一に攪拌混合して混合物を得たのち、この混合物を950～1200℃の温度で1～10秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率200～300倍の膨張黒鉛粒子を得、この膨張黒鉛粒子を加圧成形することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 0 6 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 3 6 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 3 番 2 号

氏 名

オイレス工業株式会社